

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204173

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int. Cl. \*

C08G 65/46

65/44

識別記号

F I

C08G 65/46

65/44

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平9-13710

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月28日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 江口 豊

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業

株式会社内

(72) 発明者 佐久間 照章

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業

株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンエーテルの改質方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリフェニレンエーテルの機械的物性を向上させるとともに、流動性も同時に大きく改良されるポリフェニレンエーテルの改質方法を提供する。

【解決手段】 銅化合物、一種以上のアミンを触媒として、さらに式(1)で表される2級アミンの共存下、フェノール性単量体に酸素を供給しつつ酸化重合を行い、得られるポリフェニレンエーテルの一部を重合中もしくは重合後に析出させたスラリー液を、50~120℃の範囲でかつ該ポリフェニレンエーテルが完全には溶解しない温度下で、酸素の供給を停止した状態で加熱処理させることを特徴とするポリフェニレンエーテルの改質方法。

$R^1R^2NH$  (1)

(R<sup>1</sup>は炭素数1~20のアルキル基、置換アルキル基、R<sup>2</sup>はアリール基、置換アリール基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅化合物、一種以上のアミンを触媒として、さらに式(1)で表される2級アミンの共存下、フェノール性化合物に酸素を供給しつつ酸化重合を行い、得られるポリフェニレンエーテルの一部を重合中もしくは重合後に析出させたスラリー液を、50～120℃の範囲でかつ該ポリフェニレンエーテルが完全には溶解しない温度下で、酸素の供給を停止した状態で加熱処理させることを特徴とするポリフェニレンエーテルの改質方法。

R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH (1)

(R<sup>1</sup>は炭素数1～20のアルキル基、置換アルキル基、R<sup>2</sup>はアリール基、置換アリール基を表す。)

【請求項2】 酸化重合をスラリー重合法により行い、得られたポリフェニレンエーテルのスラリー液を用いることを特徴とする請求項1記載のポリフェニレンエーテルの改質方法。

【請求項3】 酸化重合を溶液重合法により行い、この重合液にポリフェニレンエーテルの貧溶媒を添加することにより、ポリフェニレンエーテルの少なくとも一部を析出させたスラリー液を用いることを特徴とする請求項1記載のポリフェニレンエーテルの改質方法。

【請求項4】 式(1)の2級アミンを共存させる量が、得られるポリフェニレンエーテルの重量に対して、0.01～5wt%である請求項1記載のポリフェニレンエーテルの改質方法。

【請求項5】 フェノール性化合物が2, 6-ジメチルフェノールである請求項1記載のポリフェニレンエーテルの改質方法。

【請求項6】 式(1)で表される2級アミンが、N-エチルアニリンまたはN-フェニルエタノールアミンを単独でまたは両者を組み合わせて用いることを特徴とする請求項1記載のポリフェニレンエーテルの改質方法。

【請求項7】 酸化重合を連続重合法により行い、得られたポリフェニレンエーテルのスラリー液を、さらに連続的に加熱処理させることを特徴とする請求項1記載のポリフェニレンエーテルの改質方法。

【請求項8】 特許請求項1記載の方法を用いて得られたポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なポリフェニレンエーテルの改質方法に関する。更に詳しくは、本発明に示される特殊な2級アミンの共存下、酸化重合法によって得られたポリフェニレンエーテルのスラリー液を50～120℃の範囲でかつ該ポリフェニレンエーテルが完全には溶解しない温度で加熱処理させる新規なポリフェニレンエーテルの改質方法である。この改質方法によると、触媒濃度を高める必要性がないため生産性向上に寄与するばかりでなく、こうして得られたポリフェニレン

エーテルは、ポリフェニレンエーテル自体の優れた機械的性質等を向上させるとともに、流動性も同時に大きく改良されたポリフェニレンエーテルであり、スチレン系樹脂等と組み合わせることにより優れた熱可塑性樹脂を与える。

## 【0002】

【従来の技術】 フェノール性化合物を酸化重合して得られるポリフェニレンエーテルは機械的性質、電気的性質、耐熱性などに優れ、しかも吸水性が低く近年熱可塑性エンジニアリングプラスチックとして注目を集めている。一般にポリフェニレンエーテルは、フェノール性化合物を金属の塩と各種アミンとの組み合わせからなる触媒を用いて酸化重合する方法(特公昭42-3195号公報、特公昭45-23555号公報、特開昭64-33131号公報等)が良く知られている。

【0003】 また重合方法はバッチ重合、連続重合、溶液重合、沈殿重合法など数々の当業界に良く知られた重合方法がある。特に特開昭63-135423号公報等に記載されているように沈殿重合法の連続法の場合には該当する溶液重合、バッチ重合法に比較して触媒の活性が非常に高く、狭い分子量分布を持った重合体を容易に制御して製造することができる。

【0004】 従来、ポリフェニレンエーテル樹脂は、耐熱性、電気的特性、耐酸性、耐アルカリ性等に優れ、しかも低比重、低吸水性である等の優れた特性を有するが、一方流動性が低いため溶融成形加工が困難な樹脂である。この欠点をカバーするために古くから、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンの相溶性を利用してスチレン系樹脂とのアロイとして利用されてきた。

【0005】 しかしこの良く知られた方法ではポリフェニレンエーテルの優れた耐熱性が犠牲となっている。またポリフェニレンエーテルは衝撃強度が低いという欠点も有している。これらの欠点を改良するためにポリブタジエン成分を含む耐衝撃性ポリスチレンを配合する技術も多数提案されている(たとえば米国特許第3383435号公報明細書)。

【0006】 ポリフェニレンエーテルの優れた機械的性質を保持するためには、重合後に大きな分子量のポリフェニレンエーテルがある程度存在したまま製品ポリマー中に残留する必要がある。流動性を改良するためには低分子量のポリフェニレンエーテルが必要となる。この自明の理屈は特公昭45-25992号公報の実施例中に記載されている通りであるが、該特許では2種類の特定の溶液粘度をもつポリフェニレンエーテルの混合物を含有する樹脂組成物が提案されている。しかしながら溶液粘度では分子量分布は規定できず、また特定の溶液粘度を持つポリフェニレンエーテルをそれぞれ製造し、これらを混合するには製造上非常に煩雑な設備構成が必要であり好ましくない。特表平4-500094号公報に開示されている内容も同様である。

【0007】特開昭48-51098号公報には重合反応液を40℃以上30分間以上加熱することによる広い分子量分布を有するポリフェニレンエーテルの製造方法が開示されている。この実施例には、高分子量部分のメインピーク位置が変化せず低分子量部分を増大させる方法が例示されているが、この方法は空気を雰囲気下で実施されており、実質上工業的なスケールでは安全性に非常に大きな疑問が残る、実施されるべき工程が煩雑かつ大掛かりとなるために好ましくない。該特許の実施例ではまた不活性ガスとして窒素雰囲気下での実施例があるが、この例示方法では高分子量部分のメインピーク位置が低分子量側に移動してしまい、流動性は改良されるものの機械的性質が低下してしまい反応条件の制御が非常に困難である。更に窒素雰囲気下において実施される全く同様な方法が、特開昭54-33595号公報にも記載されているが、やはり同様の理由から好ましい実施形態であるとはいえない。従って、製造上容易にポリフェニレンエーテルの機械的特性を保持しつつ流動性のみを改良する方法が希求されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ポリフェニレンエーテルの優れた機械的特性を保持しつつ流動性のみを改良するという目的の為に、重合時に製造された望みの機械的特性を保持できるような高分子量に分布を持つポリフェニレンエーテルの分子量分布のメインピークの中心位置を保持したまま、低分子量部分のみ増大させる必要がある。しかもこの方法は容易にかつ安全に実施されなければならない。

【0009】上記問題を有しないポリフェニレンエーテルの製造方法について、特開平7-278293号公報で、重合時に製造された望みの機械的特性を保持できるような高分子量に分布を持つポリフェニレンエーテルの分布のメインピークの中心位置を保持したまま、低分子量のみ増大させる方法によって流動性と耐薬品性に優れたポリフェニレンエーテルを製造できると記載されている。しかしながらこの方法では耐衝撃性の低下が発生することが判明し、問題となることがわかった。すなわち、いずれにしてもこれまでの技術では、ポリフェニレンエーテルの重合液を加熱処理すると、分子量が低下することが必然であったため、機械的特性を維持するためには、重合時に必要とされる活性触媒系の濃度を高めなければならない。そこで、ポリフェニレンエーテルの重合液を加熱処理を行った上でも、分子量を低下させることなく、さらに機械的特性と流動性を同時に改良する方法の開発が強く望まれている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を有しないポリフェニレンエーテルの製造方法について鋭意検討した結果、本発明に至った。即ち、本発明は、銅化合物、一種以上のアミンを触媒として、さらに

式(1)で表される2級アミンの共存下、フェノール性化合物に酸素を供給しつつ酸化重合を行い、得られるポリフェニレンエーテルの一部を重合中もしくは重合後に析出させたスラリー液を、50～120℃の範囲でかつ該ポリフェニレンエーテルが完全には溶解しない温度下で、酸素の供給のない状態で加熱処理させることを特徴とするポリフェニレンエーテルの改質方法及びこの方法で得られたポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物に関する。

【0011】この方法によれば、重合液を加熱処理することにより、重合時に製造されたポリフェニレンエーテルの分子量分布のメインピークの中心位置が高分子量化すると同時に、低分子量部分も増大させることができ、ポリフェニレンエーテルの優れた機械的特性を向上させると同時に流動性を改良することができる。さらに、この方法によれば、高分子量化と低分子量化が併発するためトータルの分子量は加熱前後でほとんど変化しない。これにより系内の活性触媒系の濃度を高める必要性がないため、使用される触媒量が低減され、生産性向上にも寄与する。

【0012】以下に本発明を詳細に説明する。本発明においては銅化合物は第一銅塩、第二銅塩及びこれらの混合物が使用できる。第一銅または第二銅の化合物はどんなものでも使用し得るが、経済性及び化合物の入手しやすさの点から可溶性銅塩が好ましい。また通常は不溶性の塩(第一銅、第二銅)の化合物でも使用しうる。

【0013】本発明の触媒成分として使用できる第二銅化合物としては、例えば塩化第二銅、臭化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、酢酸第二銅、アジ化第二銅、トルイル酸第二銅等を例示することができるがこれらの例には限定されない。また使用できる第一銅化合物としては、例えば塩化第一銅、臭化第一銅、硫酸第一銅、硝酸第一銅、酢酸第一銅、アジ化第一銅、トルイル酸第一銅等を例示することができるがこれらの例には限定されない。これらの中で好ましい第一銅及び第二銅化合物は塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅である。またこれらの銅化合物は酸化物、炭酸塩、水酸化物等と対応するハロゲンまたは酸から使用時に合成しても良い。

【0014】銅化合物の使用量は特に限定されないが、フェノール性化合物100モルに対して銅として0.002～0.5モル、好ましくは0.005～0.2モルの範囲で適宜使用し得る。本発明に用いられる1種以上のアミンは、少なくとも1種の3級アルキレンジアミン、必要に応じて1種以上の脂肪族2級アミン、あるいは少なくとも1種の2級アルキレンジアミン、少なくとも1種の3級アミン及び必要に応じて1種以上の脂肪族2級アミンの組み合わせからなる2つを示すことができるが、本発明はこれらの例に限定されない。

【0015】3級アルキレンジアミンとしては、N、

N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン-1, 3-ジアミン及びN, N, N', N'-テトラメチルブタン-1, 4-ジアミン等を例示することができる。3級アルキレンジアミンの量は特に限定されないが、フェノール性化合物100モルに対して0.1~10モル、好ましくは1~6モルが用いられる。

【0016】2級アルキレンジアミンとしては、N, N'-ジ-*n*-ブチルエチレンジアミン、N, N'-ジ-*n*-アシルエチレンジアミン、N, N'-ジ-*n*-イソプロピルエチレンジアミン等を例示することができる。2級アルキレンジアミンの量は特に限定されないが、銅1原子に対して0.5~10モル、好ましくは1~4モルが用いられる。

【0017】3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチル-*n*-ブチルアミン等を例示することができる。さらに、N, N, N', N'-テトラアルキルアルキレンジアミン等の3級ボリアミンも使用できる。3級アミンの量は特に限定されないが、フェノール性化合物100モルに対して0.1~10モル、好ましくは1~6モルが用いられる。

【0018】脂肪族2級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミンのようなアルキル2級アミン、ジシクロヘキシルアミンのような環状炭化水素2級アミン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリンのような脂環式2級アミン、ジエタノールアミン、ジ-*n*-プロパノールアミンのような2級アルカノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-*n*-ブチルエタノールアミンのようなN-アルキルアルカノールアミン等を例示することができる。脂肪族2級アミンの量は特に限定されないが、フェノール性化合物100モルに対して0.01~1モル、好ましくは0.01~0.1モルが用いられる。このような脂肪族2級アミンを共存させることは、本発明の分子量の分布のメインのピークの中心位置を更に高分子量化させることになり、かならずしも有利でないので、使用量は必要最小限に抑える必要がある。

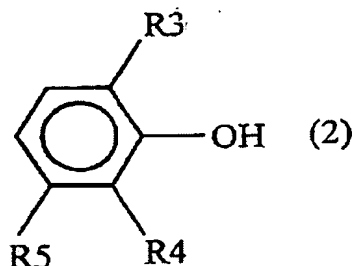
【0019】さらに、助触媒的に、ハロゲン化物、ハロゲン、ハロゲン化水素又はそれらの混合物を使用出来るが、これらの化合物に限定されるものではない。本発明に用いられる式(1)で表される2級アミンの窒素に結合するR1は、炭素数1~20のアルキル基もしくは置換アルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基のような脂肪族炭化水素が結合した基である。置換アルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基のような脂肪族炭化水素の一部が水酸基やアリール基等に置換されたも

のである。一方、R2はアリール基もしくは置換アリール基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基のような芳香族炭化水素が結合した基である。置換アリール基としては、(o-, m-, p-クロロ)フェニル基、(o-, m-, p-メチル)フェニル基のような芳香環の一部がハロゲンやアルキル基等に置換されたものである。ここで用いられる2級アミンを例示すると、N-フェニルエタノールアミン、N-(o-メチル)フェニルエタノールアミン、N-(m-メチル)フェニルエタノールアミン、N-(p-メチル)フェニルエタノールアミン、N-(2', 6'-ジメチル)フェニルエタノールアミン、N-(p-クロロ)フェニルエタノールアミン、N-(m-クロロ)フェニルエタノールアミン、N-(o-クロロ)フェニルエタノールアミン、N-(p-エチル)フェニルエタノールアミン、N-(m-エチル)フェニルエタノールアミン、N-(o-エチル)フェニルエタノールアミン、等のN-アリールアルカノールアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N-ブチルアニリン、N-メチル-2-メチルアニリン、N-メチル-2, 6-ジメチルアニリン、N-メチル-2, 4, 6-トリメチルアニリン、N-ナフチルアニリン等のN-炭化水素置換アニリンを挙げることができる。好ましい例として、N-フェニルエタノールアミン、N-エチルアニリンを挙げることができる。

【0020】本発明においては、ここで用いられる2級アミンの使用量としては特に限定されず、得られるポリフェニレンエーテルの重量に対して、0.01~5wt%、好ましくは、0.05~3wt%である。本発明に用いるフェノール性化合物は、式(2)で表される構造を持つ化合物であり、

【0021】

【化1】



【0022】(式中、R3はアルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基を表し、R4はR3にいて定義されたものに加えさらにハロゲンであっても良く、R5はR4について定義されたものに加えさらに水素であっても良い。)このようなものの例としては例えば、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2-メチル-6-

エチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2-エチル-6-n-プロピルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-プロモフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-プロモフェノール、2-メチル-6-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ビス-(4-フルオロフェニル)フェノール、2-メチル-6-トリルフェノール、2, 6-ジトリルフェノール等が挙げられる。これらのフェノール性化合物はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。また少量のフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、2-エチルフェノール等を含んでいても実質上差し支えない。これらのフェノール性化合物の中で特に2, 6-ジメチルフェノールが重要である。

【0023】本発明の方法では酸化重合法として、スラリー重合法、溶液重合法いずれも選択できる。スラリー重合法では、生成するポリフェニレンエーテルが重合温度で完全には溶解しない単一溶媒またはポリフェニレンエーテルに対する1種類以上の良溶媒と1種類以上の貧溶媒から組成を調整された混合溶媒が選ばれる。溶液重合法では生成するポリフェニレンエーテルが重合温度で溶解する単一溶媒また混合溶媒が選ばれる。使用される溶媒の例としては、まずポリフェニレンエーテルに対する良溶媒としては例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼンのようなニトロ化合物が使用でき、これらを1種類以上で単独若しくは組み合わせて用いることができる。次にポリフェニレンエーテルに対する貧溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテルのようなエーテル類、ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素、更には水が使用でき、これらを1種類以上で単独若しくは組み合わせて用いることができる。

【0024】本発明の酸化重合における供給する酸素は、純酸素の他、窒素等の不活性ガスと任意の割合で混合したもの及び空気等が使用できる。反応中の系内圧力は常圧で充分であるが必要に応じて減圧でも加圧でも使用できる。本発明は、加熱処理する時、重合時に得られるポリフェニレンエーテルの一部を重合中もしくは重合後に析出させたスラリー液を用いることを特徴とする。スラリー重合法で得られるポリフェニレンエーテルを用

いる場合は、50~120℃の範囲のある温度以上でポリフェニレンエーテルが完全に溶解する場合は、加熱処理温度は、ポリフェニレンエーテルが完全には溶解しない温度を選ぶか、ポリフェニレンエーテルの貧溶媒をさらに添加してポリフェニレンエーテルがスラリーとして存在する50~120℃の範囲の温度を選ぶことが必要である。溶液重合法では、少なくとも50℃でポリフェニレンエーテルが完全に溶解しないようにポリフェニレンエーテルの貧溶媒を添加する必要がある。加熱処理温度は、50~120℃の範囲でかつポリフェニレンエーテルが完全には溶解しない温度を選ぶことが必要である。しかしながら50~120℃の温度範囲に於いてポリフェニレンエーテルが全く溶解しないような溶媒組成は用いることができない。ポリフェニレンエーテルが全く溶解しない溶媒を用いた場合にはなんら改質効果は認められないし、ポリフェニレンエーテルが完全に溶解してしまう場合には低分子量のポリフェニレンエーテルは増大するものの、重合時に製造された望みの機械的特性を保持できるような高分子量に分布を持つポリフェニレンエーテルの分布のメインピークの中心位置が、低分子側側に大きくずれてしまい運転上の制御性が非常に困難となる。

【0025】改質効果を考えた時の加熱処理の温度は、50~120℃の範囲で行われる。加熱処理する温度が50℃より低いと実質的にポリフェニレンエーテルの改良効果は小さく流動性の顕著な向上は観測されない。また、加熱処理する温度が120℃より高いと低分子量化の挙動が優先され、本発明の特徴であるポリフェニレンエーテルの分子量分布のメインピークの中心位置が高分子側側にシフトするような挙動は見られない。さらに好ましい加熱処理温度としては、60~90℃の範囲である。

【0026】加熱処理する時のポリフェニレンエーテルの溶解量はポリフェニレンエーテル全重量の0.01~40wt%であることが望ましい。この条件を満足すれば本発明による方法に大きな障害となるようなポリフェニレンエーテルと大きな反応性を有する溶媒を除いて溶媒の種類、量にはなんら制限はない。またこの時のポリフェニレンエーテルのスラリー液全量に対する濃度は操作性、経済性等を考慮すると、5~50wt%程度の範囲で行われることが望ましい。

【0027】加熱処理する方法としては、雰囲気は重合時に供給されていた酸素を停止していれば、気相部は酸素、空気であってもかまわないが、安全性の面から不活性ガス雰囲気に置換した状態で行うのが好ましい。酸素の供給を停止していれば、重合に使用した触媒あるいは触媒除去の目的で使用した試薬等が含まれても構わない。好ましくは、触媒の銅化合物を失活させる目的でエチレンジアミン4酢酸等の化合物を共存させて行う。圧力としては、溶媒の沸点以下で行う時は常圧下で行うこ

とが可能であるが、沸点以上で行う時は還流装置を接続させるかあるいは加熱処理温度を維持するために加圧下で行うこともできる。また、スラリー液の混合を良くするために攪拌下行うことが好ましい。

【0028】加熱処理の時間は、加熱処理を行う温度にもよるため一概には言えないが、得ようとするポリフェニレンエーテルの改質効果が十分な時間だけ処理すれば良く、一般的には10分～5時間程度で十分であり、あまり長くしても意味がない。加熱処理する時に起こる低分子量化反応と高分子量化反応のメカニズムを推察すると、低分子量化反応は、特公昭61-20576号公報でも示され通りフェノール性化合物の酸化重合で副生成物として生成するキノン化合物が関与していると考えられる。さらに本発明で特異的に見られた高分子量化反応は、キノン化合物と本発明の式(1)で表される2級アミンが関与し、析出したポリフェニレンエーテル上で特異的な反応を起こし、このような特有な分子量分布を発現したと推定される。

【0029】加熱処理終了後、混合物から既知の方法を使用して目的とするポリフェニレンエーテルを回収することができる。こうして得られたポリフェニレンエーテルは種々の熱可塑性樹脂組成物等に適用することが有用である。例えばポリスチレン系樹脂やポリアミド樹脂との組成物である。また本発明によって得られたポリフェニレンエーテルを用いた組成物には他の添加剤、例えば、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。安定剤としては、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、含イオウ酸化防止剤、アルカノールアミン類、酸アミド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化物、金属酸化物類等の中から単独でまたは組み合わせて使用することができる。構成する各成分を混合する方法はいかなる方法でもよいが、例えば、押出機、加熱ロール、パンバリーミキサー、ニーダー等を使用することが出来る。

#### 【0030】

【発明の実施の形態】次に本発明について、工業的に非常に重要なポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルへの適用と本発明によって得られたポリフェニレンエーテルを用いたポリフェニレンエーテル/ポリスチレン系樹脂組成物についての性質を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

【0031】なお測定は以下の条件で行った。

#### ①ポリフェニレンエーテルの溶液粘度

ポリフェニレンエーテルの粘度は、0.5g/dlクロロホルム溶液を30℃の条件下でウベローデ粘度管を用いて測定し、 $\eta_{sp}/c$ で表す。

#### ②ポリフェニレンエーテルの分子量および分子量分布

東洋曹達(株)製ゲルパーミューションクロマトグラフィーHL-802RTSで標準ポリスチレンを用いて検量線を作成し測定する。標準ポリスチレンの分子量は264, 364, 466, 568, 2800, 16700, 186000, 1260000のものをを用いる。カラムは東洋曹達(株)製TSKgel G2500H<sub>11</sub>, TSKgel G3000H<sub>11</sub>, TSKgel G4000H<sub>11</sub>, TSKgel G5000H<sub>11</sub>を直列につないで使用する。また、溶媒はクロロホルム、溶媒の流量は0.9ml/min、カラムの温度は40℃で測定する。検出部のUVの波長は標準ポリスチレンが254nm、ポリフェニレンエーテルが283nmで測定する。

【0032】また実施例、比較例共に得られたポリフェニレンエーテルは以下に示すような組成及び製造方法で樹脂組成物を作成し流動性、耐薬品性を比較した。ポリフェニレンエーテル43.1重量部、ホモポリスチレン樹脂(旭化成工業製スタイロン685)12.9重量部、耐衝撃性ポリスチレン樹脂(旭化成工業製スタイロン494)44.2重量部及び安定剤としてZnO, 14重量部, ZnS, 14重量部, トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト0.14重量部を配合し、ミキサーで混合した後、30mm二軸押出機(池貝鉄工製PCM-30)で熔融混練押出を行い、ストランドをベレタイザーで切断しベレット状の樹脂組成物を得た。このベレットを用いてメルトフローレート(MFR)をメルトフローインデксаで測定した。更に樹脂組成物ベレットを射出成形機(東芝機械製IS-80C)を用いてダンベル成形品を作成する際のSSPを測定、またダンベル成形品を作成し耐薬品性を測定した。各測定項目の条件は以下の通りである。

#### a. 流動性の測定

①MFR: ASTM/D1238に準拠し250℃、10kg荷重で測定した。(単位: g/10min)

②SSP: ASTM/D638試験片が成形されるに必要な最低ゲージ圧力を測定した。成形温度290℃、金型温度80℃(単位: kg/cm<sup>2</sup>)

#### b. 耐薬品性の測定

幅4mm、厚さ2.4mm、長さ20mmの試験片を作成し、この試験片を中央より半分がオーバーハングする形で水平に架台上に取り付け、オーバーハングする側に560gの重さの荷重をかけるとともに、試験片中央の部分にシャフトグリースを塗布し、荷重をかけてから試験片が破断するまでの時間を測定した。

#### 【0033】

【実施例1】5lのガラス製反応器に0.10gの塩化第二銅2水和物、0.43gの3.5%塩酸、N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン8.0g、N-エチルアニリン3.0g、メタノール700gを加え、さらにキシレン1450gに溶解させた2, 6-ジメチルフェノール300gとブタノール54

0 gを入れた。酸素を供給しながら40℃で反応を3.5時間行った。反応混合液は、重合体が一部析出したスラリー状であった。

【0034】この反応混合液にエチレンジアミン4酢酸・3カリウム塩の10重量%水溶液を5.2 g添加し、活性触媒系の銅錯体を失活させるとともに、反応器に還流管を取り付け、攪拌させながら70℃で60分加熱還流させた。加熱前後の反応混合液を少量サンプリングし、5倍容量のメタノールを加え濾過し、メタノールで3回洗浄した。このものを140℃で1時間真空乾燥させ、ポリフェニレンエーテル粉末を得た。加熱前の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.54であり、加熱後の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.60であった。加熱処理前後のポリフェニレンエーテルの分子量分布を図1に示した。

【0035】加熱後の反応混合液は、メタノールにより洗浄、セントル分液した。溶剤を含んだポリフェニレンエーテルは140℃で1時間真空乾燥させた。乾燥後のポリフェニレンエーテルを用いて樹脂組成物を作成し、流動性、耐薬品性を評価した。これらの結果を表1に示した。

#### 【0036】

【実施例2】500mlのガラス製反応器に0.021 gの塩化第二銅2水和物、0.090 gの35%塩酸、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン0.80 g、n-ジブチルアミン0.30 g、N-エチルアニリン0.015 g、メタノール70 gを加え、さらにキシレン145 gに溶解させた2, 6-ジメチルフェノール30 gとブタノール54 gを入れた。酸素を供給しながら40℃で反応を3.5時間行った。反応混合液は、重合体が一部析出したスラリー状であった。

【0037】この反応混合液にエチレンジアミン4酢酸・3カリウム塩の10重量%水溶液を1.1 g添加し、活性触媒系の銅錯体を失活させるとともに、反応器に還流管を取り付け、攪拌させながら70℃で60分加熱還流させた。加熱前後の反応混合液を少量サンプリングし、5倍容量のメタノールを加え濾過し、メタノールで3回洗浄した。このものを140℃で1時間真空乾燥させ、ポリフェニレンエーテル粉末を得た。加熱前の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.39であり、加熱後の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.41であった。加熱処理前後のポリフェニレンエーテルの分子量分布を図2に示した。

#### 【0038】

【比較例1】5 lのガラス製反応器に0.21 gの塩化第二銅2水和物、0.90 gの35%塩酸、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン

8.0 g、n-ジブチルアミン3.0 g、メタノール700 gを加え、さらにキシレン1450 gに溶解させた2, 6-ジメチルフェノール300 gとブタノール540 gを入れた。酸素を供給しながら40℃で反応を3.5時間行った。反応混合液は、重合体が一部析出したスラリー状であった。

【0039】この反応混合液にエチレンジアミン4酢酸・3カリウム塩の10重量%水溶液を11 g添加し、活性触媒系の銅錯体を失活させるとともに、反応器に還流管を取り付け、攪拌させながら70℃で60分加熱還流させた。加熱前後の反応混合液を少量サンプリングし、5倍容量のメタノールを加え濾過し、メタノールで3回洗浄した。このものを140℃で1時間真空乾燥させ、ポリフェニレンエーテル粉末を得た。加熱前の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.49であり、加熱後の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.46であった。加熱処理前後のポリフェニレンエーテルの分子量分布を図3に示した。

【0040】加熱後の反応混合液は、メタノールにより洗浄、セントル分液した。溶剤を含んだポリフェニレンエーテルは140℃で1時間真空乾燥させた。乾燥後のポリフェニレンエーテルを用いて樹脂組成物を作成し、流動性、耐薬品性を評価した。これらの結果を表1に示した。

#### 【0041】

【比較例2】実施例1と同様な重合を行い、反応混合液にエチレンジアミン4酢酸・3カリウム塩の10重量%水溶液を5.2 g添加し、活性触媒系の銅錯体を失活させた後、加熱処理を行わずそのままメタノールにより洗浄、セントル分液した。溶剤を含んだポリフェニレンエーテルは140℃で1時間真空乾燥させた。得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.54であった。乾燥後のポリフェニレンエーテルを用いて樹脂組成物を作成し、流動性、耐薬品性を評価した。これらの結果を表1に示した。

#### 【0042】

【比較例3】500mlのガラス製反応器に0.021 gの塩化第二銅2水和物、0.090 gの35%塩酸、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン0.80 g、N-エチルアニリン0.30 g、トリオクチルアンモニウムクロライド0.060 g、メタノール13 gを加え、さらにトルエン242 gに溶解させた2, 6-ジメチルフェノール30 gを入れた。酸素を供給しながら40℃で反応を3.5時間行った。反応混合液は、均一な溶液状であった。

【0043】この反応混合液にエチレンジアミン4酢酸・3カリウム塩の10重量%水溶液を1.1 g添加し、活性触媒系の銅錯体を失活させるとともに、反応器に還流管を取り付け、攪拌させながら50℃で60分加熱還

流させた。加熱前後の反応混合液を少量サンプリングし、5倍容量のメタノールを加え重合体を析出させ濾過し、メタノールで3回洗浄した。このものを140℃で1時間真空乾燥させ、ポリフェニレンエーテル粉末を得た。加熱前の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.87であり、加熱後の反応混合液から得られたポリフェニレンエーテルの $\eta_{sp}/c$ は0.58であった。加熱処理前後のポリフェニレンエーテルの分子量分布を図4に示した。

【0044】

【発明の効果】本発明の方法によれば、重合液を加熱処理することにより、重合時に製造されたポリフェニレンエーテルの分子量分布のメインピークの中心位置が高分子量化すると同時に、低分子量部分も増大させることができ、ポリフェニレンエーテルの優れた機械的特性を向上させると同時に流動性を改良することができる。さらに、この方法によれば、高分子量化と低分子量化が併発するためトータルの分子量は加熱前後でほとんど変化しない。これにより系内の活性触媒系の濃度を高める必要性がないため、使用される触媒量が低減され、生産性向上にも寄与する。

【0045】

【表1】

10

構成要件	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
	N-エチルピリジン	N-エチルピリジン	N-エチルピリジン	N-エチルピリジン	N-エチルピリジン
R1R2NH	抽出させている	抽出させている	抽出させている	抽出させている	均一な溶液
触媒供給のない加熱(50~120℃)	触媒供給がない(70℃)	触媒供給がない(70℃)	触媒供給がない(70℃)	触媒供給をせず	触媒供給がない(50℃)
分子量分布	高分子側にシフト 新たに発生	高分子側にシフト 新たに発生	変化なし 新たに発生	—	全体が低分子量側にシフト
触媒組成物特性					
$\eta_{sp}/c$	0.54	0.39	0.49	0.54	0.87
(dl/g)	0.60	0.41	0.40	—	0.58
流動性	8.4	—	0.8	7.1	—
SSP(kg/cm)	37	—	44	40	—
耐薬品性 破断時間(hr)	6.8	—	2.8	0.4	—
考察結果	目的に達する	目的に達する	芳香族2級アミンが必須であることが解る	目的に達する	目的に達しない

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のポリフェニレンエーテルの分子量分布：実線は加熱処理する前、破線は加熱処理させた後である。なお、横軸は分子量の対数値であり、縦軸は微分分子量分布値の5.5倍の値である。(また、図2~4

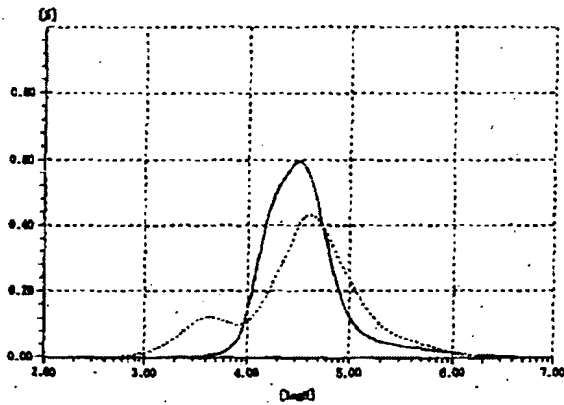


においても同様である。)

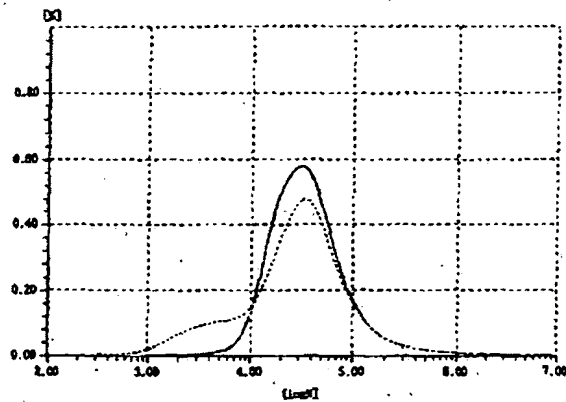
【図2】実施例2のポリフェニレンエーテルの分子量分布：実線は加熱処理する前、破線は加熱処理させた後である。

【図3】比較例1のポリフェニレンエーテルの分子量分布

【図1】



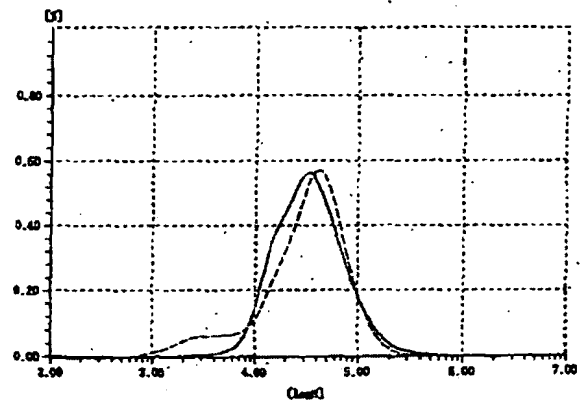
【図3】



布：実線は加熱処理する前、破線は加熱処理させた後である。

【図4】比較例3のポリフェニレンエーテルの分子量分布：実線は加熱処理する前、破線は加熱処理させた後である。

【図2】



【図4】

